Bestimmung
latenter Verdampfungswärmen beziehungsweise molekularer Siedepunktserhöhungen nach der Siedemethode.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Victor Gernhardt
aus Livland.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0022

Seinem teuern Vater

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die Kenntnis latenter Verdampfungswärmen ist von jeher von grossem Interesse gewesen, welches nun neu belebt ist durch die Verwendung der Siedemethode zu Molekulargewichtsbestimmungen. Zunächst scheint es mir angezeigt, an dieser Stelle eine kurze historische Zusammenfassung früherer Arbeiten auf diesem Gebiete zu geben.

Die ersten primitiven Versuche, die Verdampfungswärme des Wassers experimentell zu bestimmen, stellte Black an (Lect. on the elem. of chemistry I). Seine Methode bestand darin, dass er die Zeiten verglich, die ein bestimmtes Volum Wasser brauchte, um einerseits ins Sieden zu kommen und andrerseits vollständig zu verdampfen. Bei Wiederholung seiner Experimente konstruierte er mit Irvine zusammen das erste rohe Calorimeter, das aus einer Destillierblase und einer Kühlvorrichtung bestand. Um die Verdampfungswärme zu messen, verglich er die Temperaturerhöhung des Kühlwassers mit der Menge des Destillates und erhielt so nach Berechnung seiner Beobachtungen für Wasser den Wert von 530 Calorien — eine Zahl, die zwar viel zu klein ist, aber bei den dürftigen Hilfsmitteln, mit denen Black arbeitete, doch nicht genauer gefunden werden konnte. Das Hauptverdienst Blacks besteht in der Erfindung des Calorimeters und der Angabe des Weges, den Forscher auf diesem Gebiete einzuschlagen haben. Es sind auch beide — Apparat wie Methode, wenn auch modificiert und verbessert — bis auf den heutigen Tag in Anwendung geblieben.

Interessant sind die Versuche, welche James Watt in den Jahren 1765 und 1781 anstellte, um die Verdampfungswärme des Wassers zu bestimmen (Robinsons Mechanical Philosophy, Ed. Brewster II p. 5, Art. Steam I). Er verdampfte aus einem geschlossenen Kessel durch ein kupfernes Rohr Wasser und leitete den Dampf in ein Gefäss mit einem bekannten Quantum Wasser von vorher bestimmter Temperatur. Die Vorlage mit Inhalt war sorgfältig gewogen. Als nun das Wasser in der Vorlage sich durch den einströmenden Dampf soweit erwärmt hatte, dass das Thermometer konstant wurde, wog Watt wieder und fügte sodann ein gewogenes Quantum Wasser von bestimmter Temperatur hinzu, wodurch wieder eine Temperaturänderung bewirkt wurde. Aus den gefundenen Zahlen — den Wägungen und Temperaturmessungen — berechnete er die Verdampfungswärme auf 625·2 Calorien. Doch hielt er selbst dieses Resultat aus verschiedenen Gründen für zu niedrig und erhöhte es auf 633 Calorien.

Während diese Arbeiten nur im Interesse der Technik ausgeführt wurden und sich nur auf Wasser bezogen, wurden etwa 30 Jahre später verschiedene Forscher dazu angeregt, die Frage der Verdampfungswärme wissenschaftlich zu verfolgen und insbesondere auch andere Stoffe in den Bereich ihrer Arbeiten zu ziehen. Vor allen verdienen es hier Rumford, Ure, Despretz und Brix genannt zu werden. Rumford (Gilb. Ann. 45, 311. 1813) hat ausser Wasser noch Alkohol und Äther untersucht und gefunden, dass Alkoholdämpfe beim Erkalten bis auf Zimmertemperatur 265 bis 278 Calorien Gesamtwärme abgaben, während die Wärmeabgabe des Äthers nur etwas halb so gross war. Die Arbeiten von Ure (Phil. Trans. 1818; auch Phil. Mag. 53, 191; 1819) beziehen sich auf die latente Wärme der Dämpfe von Wasser, Alkohol, Äther, Terpentinöl, Petroleum, Salpetersäure, Ammoniak und

Essig. Er stellt auf Grund seiner Resultate die Hypothese auf, dass die latente Wärme bei gleichem Drucke umgekehrt proportional der Dichte der Dämpfe sei. Doch findet diese Beziehung zwischen der latenten Wärme und der Dampfdichte in Wirklichkeit nicht genau statt. Auch Despretz kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, dass mit steigender Dampfdichte die Werte für die latente Wärme kleiner werden (Ann. chim. phys. 24, 323. 1823). Klassisch sind die äusserst exaten Untersuchungen von Brix (Pogg. 55, 351. 1842). Er fand die latente Wärme von Wasser zu 541 Calorien.

Alkohol zu	227	Calorien
Äther zu	90	„
Terpentinöl zu	74·4	„
Citronenöl zu	79·8	„

Doch hat Brix leider seine Arbeiten nicht weiter ausgedehnt und sich jeder allgemeinen Folgerung aus seinen Resultaten enthalten.

Neuerdings sind die Arbeiten über latente Verdampfungswärme wieder mehr in den Vordergrund getreten und es haben sich speciell Andrews, Regnault, Favre, Silbermann, Berthelot und Schiff eingehend mit der Bestimmung derselben beschäftigt. Von den genannten Forschern ist die Zahl der bekannten latenten Verdampfungswärmen bedeutend erweitert worden, doch will ich hier nur vergleichsweise Werte derjenigen Substanzen anführen, die von mir in nachstehender Arbeit nach einer anderen Methode untersucht worden sind. Andrews (Pogg. 75, 501. 1848) hat unter anderen bei Atmosphärendruck gefunden:

für	Äthylacetat	92·68	Calorien
„	Äthylformiat	105·03	„
„	Äthyljodid	46·87	„
„	Methyljodid	46·07	„
„	Methylacetat	110·2.	„

Eine starke Abweichung von diesen Zahlen zeigen im allgemeinen die Resultate der Untersuchungen von Favre und Silbermann (Ann. chim. phys. [3] 37, 471. 1853). So z. B. fanden sie für das Äthylacetat den Wert 105·8, also rund 13 Einheiten höher liegend als nach der Bestimmung von Andrews. In grösserem Massstabe sind von Regnault (Rel. des exper., auch Pogg. 78, 196 und 523. 1849) Versuche angestellt worden, aus dessen Resultaten ich die an dieser Stelle besonders interessierenden anführe. Regnault fand die Werte:

für Äthyljodid 58·95 Calorien
„ Äthylacetat 154·5 „

Nach Bekanntgebung der Regnaultschen Resultate traten die Arbeiten über die latente Wärme mehr in den Hintergrund, bis in neuester Zeit Berthelot und insbesondere R. Schiff dieselben wieder aufnahmen.

Berthelot hat eine grosse Reihe von Verdampfungswärmen bestimmt. Er bediente sich zu seinen Untersuchungen eines sehr compendiösen ganz aus Glas gearbeiteten Calorimeters (Mécanique chimique 1, 289). Dieser Apparat hat jedoch nach R. Schiff (L. Ann. 234, 338. 1886) den Nachteil, dass wegen der schlechten Wärmeleitung des Materials der Temperaturausgleich sehr behindert wird, und dass dadurch leicht eine Überhitzung der Dämpfe vor ihrem Eintritt in das Calorimeter eintreten kann. Überdies ist das Umrühren des Calorimeterwassers ziemlich schwierig und der ganze Apparat sehr zerbrechlich. Um diesen Übelständen zu begegnen, konstruierte R. Schiff ein besonderes Calorimeter (L. Ann. 234, 339. 1886). Schiff beschreibt den Apparat wie folgt: „Das angewandte mit Schutzcylinder und Wassermantel umgebene Calorimeter fasste circa ein Liter Wasser. In demselben befand sich das Schlangenrohr mit circa 70 cbcm fassendem Gefäss und in dessen Mitte ein helicoidaler, ausgezeichnet arbeitender Rührer

mit kleinem Elfenbeingriff. Beide Apparate sind aus dünnstem, gut versilberten Messingblech gefertigt. Calorimeter, Kühlröhre, Rührer und Thermometer (soweit eingetaucht) hatten zusammen einen Wasserwert von 16·76 gr. Der erweiterte Ansatz des Schlangenrohres ragte etwa 2 mm aus dem Calorimeterwasser heraus. Der Apparat stand auf 3 kleinen Füsschen, zwischen ihm und der Calorimeterwand war das Thermometer eingesenkt. Das Schlangenrohr wurde mit eingesetztem durchbohrten Stopfen vor und nach den Versuchen gewogen zur Ermittelung der verdampften und wieder condensierten Substanzmengen.“

Mit Hilfe dieses Calorimeters bestimmte Schiff eine grössere Anzahl Verdampfungswärmen, von denen ich folgende hervorhebe:

Äthylformiat	92·1—92·2.
Methylacetat	94·0—93·9.
Äthylacetat	83·0—83·1.
Isoamylacetat	66·3—66·4.

Im Anschluss an den Satz von F. Trouton (Phil. Mag. [5] 18, 54. 1884), welcher besagt, dass die latente Verdampfungswärme proportional dem Drucke und dem Molekulargewichte ist, würde nach R. Schiff die Formel:

$$E = 0{\cdot}00096\, T\, M,$$

worin T die absolute Siedetemperatur und M das Molekulargewicht bedeuten, einen Ausdruck für die molekulare Siedepunkts-Erhöhung liefern. Bei den Versuchen, die E. Beckmann bei seiner Siedemethode anstellte, war es aufgefallen, dass besonders beim Äthylacetat die erhaltenen Werte nicht mit denjenigen übereinstimmten, die — die Richtigkeit des Troutonschen Satzes vorausgesetzt — berechnet waren. Prof. R. Schiff hatte überdies die Liebenswürdigkeit, ihn in einer privaten Mitteilung darauf hinzuweisen und eine Neubestimmung anzuregen. Die früheren konstanten Werte waren von E. Beckmann nach einer Formel berechnet, welche

Arrhenius im Anschluss an Beckmanns Versuche in Analogie mit der vant' Hoffschen Formel für Gefrierpunktserniedrigungen aufstellte. Dieselbe lautet:

$$E = \frac{0{\cdot}02\ T^2}{W}$$

worin T die absolute Siedetemperatur und W die latente Verdampfungswärme in Grammcalorien bedeutet. Durch diese Formel sind wir im Stande, die molekularen Siedepunktserhöhungen für beliebige Lösungsmittel zu berechnen und dann Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmannschen Siedemethode in jedem geeigneten Lösungsmittel auszuführen. Es bedarf dazu nur noch der Kenntnis der latenten Verdampfungswärmen. Diese lassen sich wiederum leicht durch Umkehrung der Formel finden.

Durch die folgenden mit möglichst reinen Substanzen angestellten Versuche sollte entschieden werden, ob die nach der Troutonschen Formel erhaltenen Werte an Stelle der nach Arrhenius sich ergebenden Verwendung finden können — wenigstens für diejenigen Fälle, wo nicht die Anwesenheit von Hydroxylgruppen die Abweichung von der Troutonschen Regel voraussehen lässt. Bei der grossen Erleichterung, welche diese Regel zur Berechnung der latenten Verdampfungswärme darbietet, wäre der Nachweis einer Anwendbarkeit derselben von grossem Wert für die Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode mit bisher noch nicht bezüglich der Verdampfungswärme untersuchten Lösungsmitteln gewesen.

Die Siedemethode selbst erschien unter diesen Gesichtspunkten am geeignetsten, die Entscheidung zu liefern, zumal sie in ihrer heutigen Vollendung präcisere Resultate gibt, als im Calorimeter zu erhalten möglich ist.

Das wesentlichste Erfordernis, um zu genauen Resultaten zu gelangen, sind völlig reine Substanzen. Es war daher mein Hauptbestreben, den höchsten Grad von

Reinheit bei der Darstellung resp. der Reinigung der Lösungsmittel sowohl, als der zu lösenden Substanzen zu erreichen. Die Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe und die einwertigen Alkohole erhielt ich in vorzüglicher Reinheit aus der Fabrik von A. W. Kahlbaum in Berlin, ebenso das Methylal von der Firma Merklin und Lösekann in Hannover. Nach längerem Stehen über entwässertem Kupfersulfat wurden sie mehrfach unter Anwendung des Linnemannschen Rückflussrohres der fraktionierten Destillation unterworfen und gaben dann konstante Siedepunkte für beinahe das ganze angewendete Quantum. Die Temperaturgrenzen, innerhalb derer die Destillation stattfand, werden weiter unten in jedem einzelnen Falle speziell angeführt. Ich möchte hier auf eine kleine Vorrichtung aufmerksam machen, die ich jedem, der genaue Destillationen auszuführen hat, nicht warm genug empfehlen kann. Es ist dieses die von E. Beckmann zuerst angegebene und bei seinen Arbeiten über die Siedemethode vielfach angewandte Vorrichtung zur Siedeerleichterung. Dem Prinzip derselben liegt der Gedanken zu grunde, eine Überhitzung einer Flüssigkeit dadurch zu vermeiden, dass man einzelne Stellen im Boden des Siedegefässes durch eingefügte gute Wärmeleiter stark überhitzt, dadurch das Sieden partiell einleitet und das Überhitzen der ganzen Flüssigkeitsmenge und das leidige Stossen vollständig vermeidet. Ich habe mir nun in den Boden eines kleinen Rundkolbens einen kurzen Stift von gut leitendem sogenannten „rotem Einschmelzglase“ einblasen lassen und erzielte durch Benutzung dieses Destillationsgefässes ein vollkommen ruhiges und gleichmässiges Sieden.

Eine kleine Änderung am Linnemannschen Rückflussrohre möchte ich hier noch kurz erwähnen. In den kleinen Körben aus Platinnetz sammelt sich immer durch Kondensation Flüssigkeit an, durch welche die nachströmenden Dämpfe hindurch müssen. Dadurch lässt es

sich nicht vermeiden, dass trotz aller Sorgfalt doch Flüssigkeitsteilchen aus dem obersten Körbchen nicht nur an die Thermometerkugel, sondern sogar ins seitliche Abflussrohr spritzen und das Resultat beeinträchtigen. Ich habe mir nun so geholfen, dass ich das oberste, der Thermometerkugel zunächst liegende Körbchen einfach umkehrte. Dadurch wurde bewirkt, das die sich kondensierende Flüssigkeit an den Seiten des Rohres ruhig herabfloss und die Dämpfe die Kuppe des Körbchens frei passieren konnten. Mit diesem Apparate habe ich sämtliche fraktionierten Destillationen ausgeführt.

Das Trocknen und die fraktionierte Destillation allein reichten aber nicht aus zur Reinigung der Fettsäureester, welche hartnäckig Spuren der Alkohole aus denen sie dargestellt waren, zurückhielten. Um sie von diesen, die Resultate stark beeinflussenden Verunreinigungen zu befreien, wurden die Acetate nach dem Vorgange Schiffs (L. Ann. 234, 308. 1886) ein bis anderthalb Stunden mit Acetylchlorid am Rückflusskühler behandelt. Letzteres wurde in einem kleinen Überschusse zugegeben, um sicher zu sein, dass jede Spur von Alkohol verestert werde. Nach dem Erkalten wurden die Ester mit überschüssiger Natriumbicarbonatlösung kräftig geschüttelt, darauf mit Wasser mehrfach ausgewaschen und über entwässertes Kupfersulfat gebracht. Die letzten Operationen wurden so schnell ausgeführt, dass eine Verseifung nicht eintrat. Nach längerem Stehen über dem Trockenmittel und häufigem Wechseln desselben wurde fraktioniert destilliert.

Der Ameisensäureester erwies sich bei der versuchsweise vorgenommenen Destillation als so rein, dass von einer Behandlung mit freier Ameisensäure und Durchleiten von Salzsäuregas, wie R. Schiff vorschlägt (L. Ann. 234, 308, 1886), Abstand genommen wurde und ich mich begnügen durfte, das Präparat durch mehrmaliges Fraktionieren auf konstante Siedetemperatur zu bringen.

Hiermit bin ich nun an den Schluss der Einleitung gelangt und gehe ich nun auf den experimentellen Teil meiner Arbeit über. In allgemeiner Beziehung auf die nun folgenden Zahlentabellen schicke ich voraus, dass in den einzelnen Kolonnen die Überschriften bedeuten: G = gr Lösungsmittel, g = gr gelöster Substanz, $(t_2 - t_1)$ = beobachtete Temperaturerhöhung, $\frac{100\,g}{G+g}$ = das Verhältnis des Gewichts der gelösten Substanz zum Gesamtgewicht der Lösung bezogen auf 100 und λ = die latente Verdampfungswärme, welche nach der Formel:

$$\lambda = \frac{100\ g\ .\ 0{\cdot}02\ T^2}{(G+g)\ .\ M\ .\ (t_2 - t_1)},$$

worin T die absolute Siedetemperatur und M das Molekulargewicht der gelösten Substanz bedeuten, berechnet wurde.

I. Äthylbromid. $C_2H_5Br = 108{\cdot}7$.

Das Präparat wurde im Dunkeln längere Zeit über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen. Bei der Destillation ging es bei 737 mm Bar. gleichmässig zwischen 37·1 und 37·4° über. Siedepunkt = 37 25° C.

Es wurden zur Siedeerhöhung der Reihe nach eingeführt: Benzil, Kampfer, Diphenylamin.

Benzil: Smp. 95°. Bar. 737 mm.
$C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$. Mol.-Gew. 210.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
1.	20·7	0·2965	0·220	1·412	58·84
2.	„	0·8225	0·610	3·822	57·44
3.	„	1·3365	0·970	6·065	57·32
4.	„	1·8245	1·310	8·100	56·68
5.	„	2·3110	1·640	10·043	56·14.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O$. Mol.-Gew. 152. Bar. 736 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
6.	18·7	0·3960	0·455	2·074	57·73
7.	„	0·9630	1·130	4·898	54·88
8.	„	1·5700	1·840	7·745	53·31
9.	„	2·0375	2·390	9·825	52·07
10.	„	2·5355	2·990	11·939	50·57.

Der verwendete Kampfer war aus bestem Handelsprodukt durch Sublimation gewonnen und durch eine zweite Sublimation gereinigt.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH$. Mol.-Gew. 169. Bar. 737 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
11.	20·2	0·380	0·290	1·502	58·99
12.	„	0·8970	0·830	4·252	58·36
13.	„	1·3960	1·280	6·515	57·98
14.	„	1·9040	1·710	8·614	57·39
15.	„	2·4915	2·200	10·979	56·85.

Das Diphenylamin wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich die latente Verdampfungswärme im Mittel = 56·303 Calorien. Maxima der Abweichung vom Mittel sind + 2·687 und — 5·733.

Setzen wir nun den gefundenen Wert in die Formel

$$E = \frac{0{\cdot}02\ T}{W}$$

ein, so erhalten wir die molekulare Erhöhung zu 34·19.

Früher ist von E. Beckmann nachgewiesen worden, dass vielfach nicht die kleinsten — den Chemiker besonders interessierenden — Molekulargewichte bei der Bestimmung derselben nach der Siedemethode erhalten werden, wenn Hydroxyl- oder die Gruppe NH in Nachbarschaft eines Säureradicals enthaltende Sub-

stanzen in Lösungsmitteln untersucht wurden, welche sich nicht vom Typus des Wassers ableiten lassen. Es sind dies die Alkohole, zusammengesetzte Äther, Ester, Säuren und Säureanhydride. Dazu gehören noch die Aldehyde und Ketone, welche aus 2 Molekülen Säure hervorgegangen gedacht werden können.

Absichtlich sind von mir auch solche Substanzen, welche für die Feststellung der latenten Verdampfungswärmen beziehungsweise der normalen Konstanten ungeeignet erscheinen, zur Untersuchung herangezogen worden, um über die Dissociationskraft der angewandten Lösungsmittel gegenüber chemischen Verbindungen allgemeineren Aufschluss zu erhalten. Es hat sich dabei ergeben, dass die Versuchsresultate mit der von E. Beckmann aufgestellten Regel sich überall in Übereinstimmung zeigten, worauf speziell bei den einzelnen Abschnitten hingewiesen wird.

Im Äthylbromid liegt ein Lösungsmittel vor, welches nach der Regel von E. Beckmann bei Verbindungen mit OH oder NH in vicinaler Stellung zu einem Säureradical — also überhaupt mit H, welcher durch Alkalien Austausch erleidet — anormale Werte voraussehen lässt. Eine mit Acetanilid $C_6H_5 . NH . (C_2H_3O)$ angestellte Versuchsreihe hat in der That die erwartete zu hohe Verdampfungswärme ergeben, woraus sich eine zu niedrige Konstante und ein zu hohes Molekulargewicht berechnet.

Acetanilid: $C_6H_5 . NH . (C_2H_3O) = 135$.

Bar. 735 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
16.	20·1	0·3130	0·320	1·533	68·31
17.	„	0·8840	0·680	4·213	88·35
18.	„	1.4865	0·880	6·877	111·44.

Das Acetanid war von mir durch längeres Sieden von Anilin mit Eisessig dargestellt. Das Präparat wurde mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 112° C.

II. Methyljodid. $CH_3J = 142$.

Das Präparat wurde bei Lichtabschluss über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und ging bei der Destillation bei 730 mm Bar. constant bei 41·2° C. über. Zur Siedepunktserhöhung wurden Benzil, Kampfer und Diphenylamin zugegeben.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210$.
Smp. 95° C. Bar. 738 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
19.	28·95	0·2675	0·175	0·915	49·16
20.	„	0·5940	0·380	2·011	49·76
21.	„	1·0400	0·680	3·468	47·95
22.	„	1·4165	0·930	4·665	47·16
23.	„	1·7750	1·220	5·777	44·52
24.	„	2·4015	1·550	7·659	46·46.

Das Benzil war durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 737·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
25.	28·08	0·5510	0·500	1·924	49·98
26.	„	1·0875	1·055	3·725	45·86
27.	„	1·5650	1·545	5·279	44·38
28.	„	2·0000	1·965	6·649	43·95
29.	„	2·5110	2·480	8·208	45·11.

Der Kampfer war durch doppelte Sublimation gereinigt.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 737 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
30.	30·53	0·4515	0·360	1·457	47·28
31.	„	0·9775	0·780	3·102	46·46
32.	„	1·3945	1·110	4·368	45·97
33.	„	1·7415	1·370	5·396	46·02
34.	„	2·1580	1·690	6·908	47·76
35.	„	2·7145	2·110	8·165	45·21.

Das Diphenylamin war gereinigt worden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Als Mittel ergiebt sich die latente Verdampfungswärme = 46·65 Calorien. Maxima der Abweichung vom Mittel = + 3·33 und — 2·70.

Daraus folgt nach der Formel

$$E = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$$

die molekulare Erhöhung = 42·33.

Bezüglich des auf pgg. 14 und 15 Gesagten lasse ich hier zwei Versuche mit Benzoësäure folgen, die die Beckmannsche Regel wiederum bestätigen.

Benzoësäure: $C_6H_5 . COOH = 122$. Smp. 120°. Bar. 737 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
36.	30·0	0·5455	0·330	1·753	85·98
37.	„	1·1925	0·680	3·823	90·99.

Die Benzoësäure war durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

III. Äthyljodid. $C_2H_5J = 156$.

Das Äthyljodid wurde im Dunklen über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Es ging bei 735 mm Bar. constant bei 71·3° C. über. Zur Siedepunktserhöhung wurden benutzt: Benzil, Kampfer, Diphenylamin.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210$. Smp. 95° C.
Bar. 731·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
38.	25·0	0·2065	0·190	0·819	48·67
39.	„	0·5440	0·510	2·129	47·13
40.	„	1·1275	1·040	4·315	46·92
41.	„	1·5820	1·430	5·951	46·98
42.	„	2·1085	1·870	7·778	46·96
43.	„	2·6175	2·280	9·478	46·93.

Das Benzil war durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 730·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
44.	25·15	0·3200	0·425	1·256	46·10
45.	„	0·8050	1·050	3·102	46·08
46.	„	1·2890	1·670	4·875	45·53
47.	„	1·7515	2·260	6·518	44·99
48.	„	2·2670	2·900	8·269	44·48.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 733 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
49.	27·15	0·4100	0·440	1·488	47·77
50.	„	1·0280	1·100	3·648	46·52
51.	„	1·4770	1·570	5·159	46·10
52.	„	1·8750	1·985	6·459	45·65
53.	„	2·3690	2·470	8·025	45·58
54.	„	2·9210	3·000	9·714	45·43.

Das arithmetische Mittel aus obigen Versuchen beträgt 46·34. Dieser Wert weicht vom grössten und kleinsten gefundenen ab um + 2·33 und — 1·86.

Daraus folgt aus der Konstantengleichung für die molekulare Siedepunktserhöhung 51·16.

Den Beweis für die E. Beckmannsche Regel bezüglich der unregelmässigen Siedepunktserhöhungen bei gewissen Substanzen sollen für das Äthyljodid nachstehende Versuche mit Acetanilid erbringen.

Acetanilid: $C_6H_5 . NH . (C_2H_3O) = 135.$
Bar. 733 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
55.	28·2	0·3125	0·345	1·096	55·79
56.	„	0·6080	0·470	2·111	63·12
57.	„	0·9225	0·670	3·164	82·93
58.	„	1·5800	1·070	5·306	87·09.

Das Acetanilid war aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Smp. 112° C.

IV. Äthylidenchlorid. $CH_3 . CHCl_2 = 99.$

Das Präparat hatte längere Zeit im Dunklen über entwässertem Kupfersulfat gestanden.

Es ging bei der Destillation gleichmässig zwischen 56·5° und 57° C. über. Siedepunkt = 56·75° C. bei 733 mm Bar. Zur Siedepunktserhöhung wurden benutzt: Benzil, Kampfer und Diphenylamin.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210.$
Smp. 95° C. Bar. 733 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
59.	17·93	0·2980	0·290	1·635	58·39
60.	„	0·6300	0·620	3·394	56·69
61.	„	0·9270	0·815	4·456	56·62
62.	„	1·2985	1·280	6·753	54·64
63.	„	1·6265	1·570	8·317	54·86
64.	„	1·9420	1·850	9·773	54·71.

Das Benzil wurde zur Reinigung mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O$ = 152. Bar. 732 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
65.	16·10	0·3345	0·420	2·035	69·32
66.	„	0·6845	0·860	4·078	67·84
67.	„	1·0625	1·340	6·191	66·10
68.	„	1·3990	1·770	7·994	64·62
69.	„	1·9930	2·540	1·1015	62·05
70.	„	2·4725	3·150	1·3315	60·47.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH$ = 169. Bar. 731·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
71.	16·62	0·3260	0·350	1·924	70·74
72.	„	0·7430	0·780	4·279	70·59
73.	„	1·1560	1·200	6·503	69·73
74.	„	1·5145	1·540	8·351	69·78
75.	„	1.9000	1·910	10·259	64·68.

Das Mittel aus obigen Versuchen beträgt 63·07, wobei die Maxima der Abweichung gleich sind:

+ 7·67 und — 8·43.

Daraus folgt die molekulare Siedepunktserhöhung = 34·49.

Die nachstehende, mit Benzoësäure angestellte Versuchsreihe giebt die nach der Beckmannschen Regel zu erwartenden zu hohen Werte.

Benzoësäure: C_6H_5COOH = 122. Smp. 120.
Bar. 732 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
76.	15·08	0·2520	0·240	1·644	122·10
77.	„	0·8670	0·770	5·436	125·84
78.	„	1·4160	1·210	8·559	126·09
79.	„	2·0150	1·680	11·787	125·65.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

V. Äthylenchlorid. $C_2H_4Cl_2$.

Nach längerem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat ging das Äthylenchlorid bei der Destillation regelmässig zwischen 82·1° und 82·4° C. über bei 733 mm Bar. Siedepunkt = 82·25° C. Zur Siedepunktserhöhung wurden Benzil, Kampfer und Diphenylamin zugegeben.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H = 210$.
Smp. 95° C. Bar. 733 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
80.	16·88	0·3330	0·280	1·935	83·07
81.	„	0·7420	0·650	4·211	77·87
82.	„	1·2400	1·110	6·843	74·11
83.	„	1·4825	1·330	8·074	72·97.

Das Benzil wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 732 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
84.	18·5	0·3070	0·350	1·632	77·43
85.	„	0·8985	1·030	4·632	74·69
86.	„	1·4960	1·720	7·482	74·24
87.	„	2·1485	2·430	10·405	71·14
88.	„	2·7555	3·120	12·964	69·00
89.	„	3·2450	3·700	14·923	66·79.

Der Kampfer war doppelt sublimiert.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 731 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
90.	16·12	0·4700	0·520	2·833	81·37
91.	„	1·0085	1·130	5·888	77·82
92.	„	1·3660	1·545	7·812	75·53
93.	„	1·6325	1·840	9·196	74·64
94.	„	1·9370	2·180	10·616	73·10
95.	„	2·3175	2·600	12·569	72·19.

Das Diphenylamin war durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich das Mittel für latente Verdampfungswärme = 74·75 Calorien. Die Maxima der Abweichung vom Mittel betragen: + 8·32 und — 7·96.

Daraus folgt durch Einsatz in die Konstantengleichung $E = \frac{0{\cdot}02\ T^2}{W}$ die molekulare Siedepunktserhöhung für Äthylenchlorid = 33·77.

Die nachstehenden Versuchsreihen erbringen wiederum den Beweis für die von E. Beckmann aufgestellte Regel über die anormalen Siedepunktserhöhungen gewisser Substanzen.

Anissäure: $C_6H_4(O\,.\,CH_3)\,.\,COOH = 152.$

Bar. 730 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
96.	18·33	0·4620	0·310	2·458	131·7
97.	„	0·8520	0·560	4·442	131·7.

Versuche in höherer Konzentration waren ausgeschlossen, weil die nächste zugegebene Substanzmenge sich nicht mehr löste.

Die angewandte Anissäure war Kahlbaumsches Präparat vom Schmelzpunkt 184° C.

Benzoësäure: $C_6H_5\,.\,COOH = 122.$

Bar. 730 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
98.	16·02	0·3960	0·420	2·412	132·2
99.	„	0·9150	0·900	5·403	128·6
100.	„	1·4300	1·340	8·195	131·9.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Acetanilid: $C_6H_5 . NH . (C_2H_3O) = 135.$

Bar. 730 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
101.	16·35	0·3000	0·400	1·802	84·24
102.	„	0·6345	0·775	3·736	90·14
103.	„	0·9185	1·050	5·319	94·71
104.	„	1·3455	1·400	7·604	126·1
105.	„	1·7600	1·700	9·719	126·8.

Das Acetanilid war aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisiert. Smp. = 112° C.

Die beiden zuletzt untersuchten Körper, das Äthylidenchlorid und das Äthylenchlorid sind isomer. Ihre gefundenen latenten Verdampfungswärmen liegen etwa 10 Einheiten auseinander — eine Differenz, die sich in einem weiter unten untersuchten Isomeriefalle annähernd wiederholt. Einen Schluss aus dieser Übereinstimmung zu ziehen, ist bei dem ungenügenden Material wohl unstatthaft. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die latenten Verdampfungswärmen isomerer Körper ähnlichen Gesetzmässigkeiten sich unterwerfen, wie z. B. die Siedepunkte und andere physikalische Eigenschaften.

VI. Äthylenbromid. $C_2H_4Br_2 = 187·4.$

Das Äthylenbromid wurde längere Zeit bei Lichtabschluss über entwässertem Kupfersulfat stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Es destillierte bei einem Druck von 730 mm konstant bei 129·5° C. über.

Zur Siedeerhöhung wurden Benzil, Kampfer, Diphenylamin und Phenylbenzoat zugegeben.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210.$

Bar. 725·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
106.	26·75	0·3695	0·440	1·362	47·74
107.	„	0·8875	1·050	3·211	47·18

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
108.	26·75	1·3990	1·640	4·969	46·76
109.	„	2·0410	2·360	7·089	46·34
110.	„	2·6300	3·000	8·952	46·04
111.	„	3·1860	3·600	10·643	45·60
112.	„	3·7460	4·215	12·283	44·94.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 95° C.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O$ = 152. Bar. 724 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
113.	29·75	0·5720	0·740	1·886	54·34
114.	„	1·1210	1·435	3·631	53·94
115.	„	1·5290	1·955	4·888	53·30
116.	„	2·0890	2·650	6·561	52·78
117.	„	2·6245	3·300	8·106	52·36
118.	„	3·1605	3·960	9·603	51·69.

Der Kampfer war durch zweifache Sublimation gereinigt.

Diphenylamin: $(C_6H_5)_2NH$ = 169. Bar. 726 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
119.	30·75	0·3750	0·470	1·205	49·14
120.	„	0·9630	1·160	3·037	50·18
121.	„	1·5455	1·890	4·785	48·53
122.	„	2·1785	2·680	6·616	47·22.

Höhere Konzentrationen waren nicht zulässig, weil bei der nächsten zugegebenen Substanzmenge sich die Flüssigkeit unter Bromabscheidung tiefbraun färbte.

Phenylbenzoat: $C_6H_5 . CO . OC_6H_5$ = 198.
Bar. 726·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
123.	32·6	0·4255	0·440	1·289	47·93
124.	„	1·1165	1·140	3·311	47·51

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
125.	32·6	1·7365	1·760	5·573	51·81
126.	„	2·2510	2·255	6·459	44·75
127.	„	2·6700	2·670	7·570	46·38
128.	„	3·0615	3·055	8·585	45·99
129.	„	3·3935	3·380	9·428	45·64.

Reines Präparat vom Schmelzpunkt = 70° C.

Aus obigen Versuchen folgt als Mittel die latente Verdampfungswärme = 48·67 Calorien, wobei die Maxima der Abweichung vom Mittel betragen: + 5·67 und — 3·92. Durch Einsetzung dieses Wertes in die Konstantengleichung erhalten wir die molekulare Siedepunktserhöhung zu 66·59. Leider bin ich nicht mehr dazu gekommen, auch beim Äthylenbromid Versuche mit Acetanilid, Benzoësäure etc. anzustellen. Doch liegt kein Grund vor zur Annahme, dass dieselben sich im Äthylenbromid anders verhalten sollten, als in den übrigen Halogenverbindungen.

VII. Normal-Propylalkohol. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH = 60$.

Reinstes Kahlbaumsches Präparat über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und destilliert. Das Destillat ging konstant bei 95·5° C. und einem Druck von 738 mm Bar. über. Zur Siedeerhöhung wurden Benzil, Kampfer, Benzoësäure, Anissäure und p-Nitranilin benutzt. Hier gaben die Säuren normale Werte, während das Resorcin zu kleine Zahlen für latente Verdampfungswärme giebt, woraus folgt, dass es zu hohe Molekulargewichte geben muss.

Benzil: $C_6H_5 - CO - CO - C_6H$ = 210. Smp. 95° C.

Bar. 732 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
130.	12·55	0·1575	0·100	1·239	160·3
131.	„	0·4040	0·260	3·119	155·2

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
132.	12·55	0·6810	0·400	5·149	166·5
133.	„	0·9560	0·550	7·078	166·5
134.	„	1·3550	0·740	9·745	170·3
135.	„	1·7465	0·920	12·217	171·8.

Das Benzil war durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden und hatte den Schmelzpunkt 95° C.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O$ = 152. Bar. 729·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
136.	13·1	0·3610	0·260	2·682	184·3
137.	„	0·6120	0·450	4·463	177·2
138.	„	0·9320	0·660	6·642	179·9
139.	„	1·2180	0·850	8 507	178·8
140.	„	1·5345	1·090	10·485	172·0
141.	„	2·0745	1·420	13·661	171·9.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Benzoësäure: C_6H_5COOH = 122. Bar. 731 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
142.	12·6	0·3100	0·305	2·401	176·7
143.	„	0·6225	0·625	4·707	169·0
144.	„	0·9075	0·905	6·719	166·6
145.	„	1·1380	1·105	8·284	168 2
146.	„	1·3300	1·315	9·835	167·9
147.	„	1·6675	1·860	11·687	177·6.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Anissäure: $C_6H_4(O.CH_3)COOH$ = 152. Bar. 729 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
148.	11·51	0·2850	0·270	2·416	159·9
149.	„	0·5505	0·500	4·564	160·2

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
150.	11·51	0·7860	0·710	6·392	160·8
151.	„	1·0925	0·970	8·669	159·7
152.	„	1·3970	1·220	10·825	158·5
153.	„	1·6830	1·450	12·757	157·2.

Die Anissäure war Kahlbaumsches, durch Sublimation gereinigtes Präparat und hatte den Schmelzpunkt 184° C.

Para-Nitranilin: $C_6H_4(NO_2)NH_2 = 138$.
Bar. 730 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
154.	11·09	0·2280	0·220	2·014	180·1
155.	„	0·4950	0·490	4·273	171·6
156.	„	0·7170	0·690	6·073	173·2
157.	„	0·9900	0·930	8·195	173·4
158.	„	1·2250	1·220	9·947	160·5
159.	„	1·4715	1·390	11·714	165·9.

Reines Präparat von Bender und Hobein in München.

Resorcin: $C_6H_4(OH)_2 = 110$. Bar. 729 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
160.	12·25	0·200	0·240	1·606	165·2
161.	„	0·4585	0·580	3·608	151·7
162.	„	0.7030	0·900	5·420	148·7
163.	„	0·9470	1·230	7·176	144·1
164.	„	1·2240	1·620	9·084	138·5
165.	„	1·6630	2·235	11·953	132·0.

Aus obigen Versuchen, mit Ausnahme der Resorcinreihe, ergiebt sich das Mittel = 168·72, wobei die Abweichungen vom selben betragen bis + 15·6 und — 11·5.

Setzt man das Mittel in die Konstantengleichung ein, so resultiert die Konstante für Molekulargewichtsbestimmungen = 16·09.

VIII. Isobutylalkohol. $(CH_3)_2 = CH - CH_2 . OH = 74.$

Der Isobutylalkohol wurde längere Zeit über entwässertem Kupfersulfat getrocknet und dann destilliert. Das Destillat ging bei 741 mm Bar. konstant bei 107° C. über.

Zur Siedeerhöhung wurden hinzugegeben Benzil, Alizarin, Menthol und als Nachweis der Richtigkeit der von E. Beckmann aufgestellten Regel Resorcin.

Benzil: $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5 = 210.$

Bar. 743 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
166.	11·99	0·1860	0·150	1·528	138·8
167.	„	0·4280	0·340	3·447	139·4
168.	„	0·6775	0·540	5·349	136·2
169.	„	0·8220	0·630	6·416	140·1
170.	12·45	0·1805	0·140	1·429	140·4
171.	„	0·5085	0·390	3·924	138·4
172.	„	0·7745	0·570	5·856	141·3
173.	„	1·0005	0·690	7·435	148·2
174.	„	1·2600	0·900	9·190	140·5.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. = 95° C.

Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = 240.$ Bar. 743 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
175.	12·4	0·1400	0·100	1·115	134·2.

Weiter fand keine Lösung mehr statt. Das Alizarin war sublimiert.

Menthol: $C_{10}H_{20}O$ = 156. Bar. 737 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
176.	14.0	0·2490	0·240	1·747	151·1
177.	„	0·5405	0·500	3·717	151·4
178.	„	0·9285	0·850	6·216	151·9
179.	„	1·3105	1·180	8·559	150·7
180.	„	1·7855	1·560	11·311	150·6.

Das Menthol war durch Sublimation gereinigt worden.

Resorcin: $C_6H_4(OH)_2$ = 110. Bar. 737 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
181.	12·75	0·1740	0·260	1·346	135·9
182.	„	0·3290	0·500	2·516	132·1
183.	„	0·6605	1·020	4·925	129·7
184.	„	1·0215	1·600	7·417	121·7
185.	„	1·4095	2·240	9·954	116·8.

Aus diesen Versuchen, mit Ausnahme der mit Resorcin angestellten, folgt als Mittel = 143·55. Die Maxima der Abweichung vom Mittel betragen: + 8·35 und — 9·35. Setzen wir diesen Wert in die Konstantengleichung ein, so erhalten wir die molekulare Siedepunktserhöhung zu 20·12.

Bei einer analogen Arbeit[1]) zeigte es sich, dass beim Sieden in höheren Alkoholen metallisches Natrium und Kalium Werte gaben, die zu dem Schlusse führten, dass diese Elemente nicht als Atom sondern als Molekül in die Verbindungen eintreten.

Dadurch veranlasst, habe ich in beiden untersuchten Alkoholen die Molekulargewichte von Natrium und Kalium mit Hilfe der von mir gefundenen Konstanten bestimmt. Ich habe folgende Resultate erhalten:

---

[1]) G. Schliebs, Dissertation. Erlangen 1893.

Im Propylalkohol (norm.):

für Na = 20·59 und 22·0,

für K = 36·207.

Im Isobutylalkohol:

für Na = 21·35 und 22·12,

für K = 35·24 und 36·14.

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass das bei den höheren Alkoholen Beobachtete bei den beiden von mir untersuchten Alkoholen nicht stattfindet.

IX. Methylal. $CH_2(OCH_3)_2 = 76$.

Das Methylal, von der Firma Merklin und Lösekann bezogen, war von so vorzüglicher Reinheit, dass es nach dem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat konstant bei 41° C. und Bar. 734 überdestillierte.

Zur Siedeerhöhung wurden zugegeben: Kampfer, Benzil, Naphtalin, Menthol, Benzoësäure und behufs Untersuchung auf seine Dissociationskraft Formanilid.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 735 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
186.	11·5	0·1695	0·200	1·37	90·95
187.	„	0·3610	0·420	3·04	93·93
188.	„	0·6215	0·710	5·13	93·74
189.	„	0·7620	0·875	6·21	92·08
190.	„	0·9320	1·090	7·49	89·17
191.	„	1·0650	1·210	8·48	90·93.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Benzil: $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5 = 210$.
Bar. 735 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
192.	14·7	0·1580	0·100	1·06	99·54
193.	„	0·4430	0·280	2·93	98·26
194.	„	0·6345	0·410	4·14	94·82

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
195.	14·7	0·9035	0·580	5·79	93·76
196.	„	1·0025	0·650	6·38	92·17
197.	„	1·3580	0·850	8·46	93·48.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. = 95° C.

Naphtalin: $C_{10}H_8$ = 128. Bar. 734 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
198.	14·9	0·3170	0·340	2·08	94·26
199.	„	0·5320	0·560	3·45	94·91
200.	„	0·7675	0·800	4·90	94·36
201.	„	0·8640	0·900	5·48	93·61
202.	„	1·0080	1·045	6·34	93·48.

Das Naphtalin wurde durch Sublimation gereinigt.

Menthol: $C_{10}H_{20}O$ = 156. Bar. 734 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
203.	14·05	0·4020	0·370	2·764	94·43
204.	„	0·6080	0·555	4·147	94·45
205.	„	0·9350	0·840	6·236	93·85
206.	„	0·9905	0·892	6·586	93·33
207.	„	1·1690	1·040	7·683	93·42
208.	„	1·2225	1·080	7·827	91·62.

Das Menthol wurde durch Sublimation gereinigt.

Benzoësäure: C_6H_5COOH = 122. Bar. 738·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
209.	13·25	0·1070	0·130	0·801	99·59
210.	„	0·4525	0·550	3·302	97·03
211.	„	0·7725	0·950	5·511	93·78
212.	„	1·2005	1·475	8·310	91·05
213.	„	1·4800	1·815	10·049	89·45
214.	„	1·8335	2·240	12·16	87·74.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Formanilid: $C_6H_5 . NH . (CHO) = 121$. Bar. 738 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
215.	13·2	0·2560	0·285	1·902	111·4
216.	„	0·4570	0·495	3·346	110·2
217.	„	0·8315	0·775	5·928	124·7
218.	„	0·9365	0·955	6·624	113·1
219.	„	1·0645	1·065	7·464	116·3
220.	„	1·3385	1·285	9·204	116·6.

Aus den angeführten Versuchen, mit Ausnahme des Formanilids, ergiebt sich die latente Verdampfungswärme für Methylal zu 93·558 Calorien.

Nach der Gleichung $E = \frac{0{\cdot}02\ T^2}{W}$ folgt die molekulare Siedepunktserhöhung = 21·07.

Vom Mittel = 93·558 betragen die grössten Abweichungen: + 6·048 und — 5·818.

X. Methylacetat. $CH_3 . CO . O . CH_3 = 74$.

Das Methylacetat wurde dargestellt durch Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und Schwefelsäure über essigsaurem Natron. Da bei dieser Darstellungsweise das Destillat unmöglich wasser- und besonders alkoholfrei erhalten werden konnte, wurde dasselbe längere Zeit mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Das letztere war in reichlichem Überschuss vorhanden. Darauf wurde mit der genügenden Menge Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Wasser mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen über entwässertem Kupfersulfat wurde destilliert. Das Präparat ging vollständig zwischen 55° und 56° C. über. Beinahe $^3/_4$ der Gesamtmenge destillierte konstant bei 55·5° bei 726 mm. Diese Fraktion wurde zu nachstehenden Bestimmungen angewendet. Zur Siedeerhöhung wurden zugegeben: Diphenylamin, Benzil, Kampfer, Phenylbenzoat, Benzoësäure, welche hier wieder normale Werte giebt.

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 728 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{200\,g}{G+g.}$	λ.
221.	13·88	0·6105	0·520	4·233	104·0
222.	„	1·1970	0·990	7·939	102·4
223.	„	1·6420	1·350	10·59	100·2
224.	„	2·1515	1·740	13·43	98·65
225.	„	2·7040	2·140	16·34	97·5
226.	„	3·2150	2·520	18·82	95·37.

Das Diphenylamin war durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt worden.

Benzil: $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5 = 210$.
Bar. 726 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
227.	13·45	0·3440	0·240	2·491	106·7
228.	„	0·6765	0·470	4·787	104·7
229.	„	0·9995	0·680	6·916	104·5
230.	„	1·3295	0·880	8·999	105·1
231.	„	1·7015	1·200	12·23	104·7
232.	„	1·9635	1·265	12·75	100·9.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. 95° C.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 722 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
233.	13·0	0·2890	0·290	2·175	106·5
234.	„	0·6245	0·610	4·585	106·8
235.	„	0·9355	0·910	6·710	104·7
236.	„	1·1705	1·120	8·266	104·8
237.	„	1·5045	1·430	10·38	103·0
238.	„	1·8955	1·770	12·73	102·1.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Phenylbenzoat: $C_6H_5 . CO . OC_6H_5 = 198$.
Bar. 723·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
239.	11·75	0·2765	0·240	2·294	104·2
240.	„	0·6480	0·540	5·286	106·7
241.	„	0·9345	0·775	7·367	101·1
242.	„	1·3240	1·070	10·14	103·2
243.	„	1.6590	1·255	12·37	107·4.

Reines Präparat. Smp. = 70° C.

Benzoësäure: $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 723 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
244.	12·5	0·2190	0·310	1·722	98·22
245.	„	0·4595	0·640	3·545	97·95
246.	„	0·7440	0·970	5·619	102·4
247.	„	1·0480	1·430	7·734	95·66
248.	„	1·3865	1·870	9·997	94·56.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich im Mittel die latente Verdampfungswärme des Methylacetats zu 102·29 Calorien. Die Maxima der Abweichung vom Mittel betragen: + 5·11 und — 7·73.

Nach der Konstantengleichung folgt die molekulare Siedepunktserhöhung = 20·55.

XI. Äthylacetat. $CH_3 . CO . O . C_2H_5 = 88$.

Das Äthylacetat, das ich zu meinen Untersuchungen verwandte, war doppelten Ursprunges: die eine Portion war aus der Kahlbaumschen Fabrik bezogen, während die andere von mir aus einer grösseren Menge rohen Äthylacetats auf Reinigungswegen gewonnen wurde.

Dem Äthylacetat besonderes Interesse zuzuwenden, wurde ich durch Herrn Prof. Dr. E. Beckmann veran-

lasst, den in einer Privatmitteilung Herr Prof. Dr. R. Schiff zu einer Neubestimmung des Äthylacetats anregte.

Es kam mir nun darauf an, mit demselben Präparat zu arbeiten, mit dem R. Schiff seine Bestimmungen ausgeführt hatte. Durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. E. Beckmann hatte Herr Dr. A. Bannow, Direktor der Kahlbaumschen Fabrik, die grosse Freundlichkeit, mir persönlich das Äthylacetat herzustellen mit dem Bemerken, es sei dasselbe Präparat, das seinerzeit R. Schiff auf demselben Wege erhalten hat. Bei der Destillation ergab sich der konstante Siedepunkt 75·5° C. bei 742·5 mm Bar.

Ferner behandelte ich eine grössere Menge gewöhnlichen Äthylacetats am Rückflusskühler längere Zeit mit einer ausgiebigen Menge Acetylchlorid. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt und mit Wasser mehrfach gewaschen. Nachdem nun das Präparat — unter wiederholtem Wechsel des Trockenmittels — längere Zeit (15—18 Tage) über entwässertem Kupfersulfat gestanden hatte, wurde destilliert. Das ganze Quantum ging konstant mit 74·5° C. über bei einem Druck von 742 mm.

R. Schiff hat mit einem Äthylacetat seine Bestimmungen angestellt, das auf metallisches Natrium ohne Einwirkung war (L. A. 220, 107. 1883). Aus meinen diesbezüglich angestellten Versuchen muss ich schliessen, dass auch das reinste Äthylacetat mit metallischem Natrium unter Bildung von Natracetessigester reagiert. Ich habe sowohl das von Dr. Bannow sowie das von mir dargestellte Präparat mit blankem Natrium in Berührung gebracht und eine ziemlich lebhafte Reaktion beobachtet. Ich habe beide Präparate über Natriumdraht destilliert: das Resultat war, dass die beiden Destillate wieder lebhaft auf Natrium einwirkten.

Bei diesen Versuchen bemerkte ich, dass das Bannowsche Äthylacetat bei der Destillation über Natrium seinen Siedepunkt von 75·5 auf 74·5° C. änderte.

Die geringe Differenz im Siedepunkt wurde zu nachstehenden Untersuchungen ausser acht gelassen und die Bestimmungen in beiden Präparaten nebeneinander ausgeführt.

Zur Orientierung gebe ich durch den Siedepunkt bei jeder einzelnen Versuchsreihe an, welches Präparat grade angewendet war.

Zur Siedeerhöhung wurden der Reihe nach zugegeben: Naphtalin, Kampfer, Benzil, Menthol, Benzoësäure.

Naphtalin: $C_{10}H_8 = 128$. Bar. 735 mm.
Sdp. 74·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
249.	13·6	0·2205	0·355	1·595	84 78
250.	„	0·3890	0·600	2·780	87·40
251.	„	0·5730	0·873	4·044	87·40
252.	„	0·8230	1·270	5·707	84·78
253.	„	0·9340	1·420	6·427	85·39
254.	„	1·1290	1·700	7·663	84·96
255.	„	1·3510	2·000	9·035	85·23
256.	„	1·6335	2·380	10·74	85·15
257.	„	1·8740	2·700	12·12	84·68.
	Sdp. 75·5° C.		Bar. 736 mm.		
258.	14·77	0·2525	0·340	1·681	93·83
259.	„	0·5400	0·740	3·527	90·44
260.	„	0·9190	1·245	5·857	89·30
261.	„	1·1575	1·580	7·269	87·28
262.	„	1·3310	1·810	8·264	86·64
263.	„	1·6425	2·180	10·01	87·12
264.	„	2·0485	2·670	12·18	86·56.

Das Naphtalin war durch Sublimation gereinigt worden.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 738 mm.
Sdp. 74·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
265.	15·9	0·1710	0·190	1·064	88·98
266.	„	0·4220	0·453	2·586	90·69
267.	„	0·5995	0·650	3·634	88.43
268.	„	0·8325	0·890	4·976	88·84
269.	„	1·3070	1·345	7·595	89·73
270.	„	1·5620	1·600	8·948	88·65
271.	„	1·7550	1·800	9·936	87·70
272.	„	1·9930	2·050	11·14	86·32.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 735 mm.
Sdp. 75·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
273.	12·73	0·3110	0·420	2·385	90·51
274.	„	0·5835	0·780	4·383	89·56
275.	„	0·7310	0·970	5·430	89·21
276.	„	0·8810	1·170	6·458	88·00
277.	„	1·1085	1·460	8·010	85·98
278.	„	1·2320	1·610	8·824	87·36.

Der Kampfer war durch doppelte Sublimation gereinigt worden.

Benzil: $C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5 = 210$.
Bar. 735 mm. Sdp. 74·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
279.	13·35	0·3725	0·340	2·715	91·83
280.	„	0·6410	0·590	4·582	89·32
281.	„	0·8945	0·830	6·2796	87·02
282.	„	1·2140	1·100	8·336	87·14
283.	„	1·5300	1·350	10·282	87·56
284.	„	1·9030	1·660	12·476	86·42.

Sdp. 75·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
285.	15·62	0·2945	0·260	1·8505	81·85
286.	„	0·6585	0·580	4·045	80·02
287.	„	0·9560	0·810	5·768	81·89
288.	„	1·3245	1·090	7·816	82·47
289.	„	1·5845	1·280	9·212	82·77
290.	„	2·0335	1·600	11·52	82·81
291.	„	2·5320	1·925	13·95	83·35.

Zur zweiten Benzilreihe war das über Natrium destillierte Kahlbaumsche Äthylacetat verwendet worden.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. 95° C.

Menthol: $C_{10}H_{20}O = 156$. Bar. 734·5 mm.

Sdp. 74·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
292.	12·9	0·1740	0·250	1·331	82·43
293.	„	0·3235	0·465	2·446	81·43
294.	„	0·4570	0·640	3·422	82·77
295.	„	0·7865	1·060	5·746	83·92
296.	„	0·9665	1·275	6·969	84·63
297.	„	1·3235	1·685	9·310	85·53
298.	„	2·0525	2·150	12·86	92·62.
299.	14·51	0·4750	0·610	3·169	80·42
300.	„	0·6605	0·820	4·353	82·19
301.	„	0·8755	1·035	5·690	85·11
302.	„	1·2080	1·390	7·686	85·61
303.	„	1·3995	1·610	8·796	84·59
304.	„	1·5940	1·830	9·900	83·73
305.	„	1·7785	2·020	10·910	83·60.

Das Menthol war durch Sublimation gereinigt.

Benzoësäure: $C_6H_5 . COOH = 122$. Bar. 725·5 mm.

Sdp. 74·5° C.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
306.	15·6	0·3985	0·575	2·550	87·76
307.	„	0·7950	1·110	4·850	88·49
308.	„	1·0995	1·500	6·588	86·92
309.	„	1·2190	1·650	7·246	87·08
310.	„	1·6010	2·120	9·309	86·92
311.	„	1·8380	2·400	10·540	86·94
312.	„	2·1140	2·725	11·660	84·70
313.	„	2·3010	2·940	12·850	86·52
314.	„	2·4300	3·090	13·480	86·34.
		Sdp. 75·5° C.			
315.	13·38	0·2740	0·480	2·007	83·24
316.	„	0·5965	1·010	4·267	84·10
317.	„	0·8230	1·385	5·794	83·28
318.	„	1·0300	1·700	7·147	83·70
319.	„	1·2880	2·090	8·782	83·66
320.	„	1·8890	2·900	12·37	84·89.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Es folgt aus obigen 72 Versuchen die latente Verdampfungswärme des Äthylacetats im Mittel zu 86·09 Calorien.

Die grössten Abweichungen von diesem Mittelwerte betragen: + 7·74 und — 6·07.

Setzt man nun die gefundene Grösse 86·09 für W in die Konstantengleichung ein, so erhält man die molekulare Siedepunktserhöhung = 28·134. Für T der Konstantenformel habe ich rund 75 + 273 genommen.

XII. Isoamylacetat. $C_2H_3O . OC_5H_{11} = 130$.

Das Isoamylacetat wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid, Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung, Auswaschen mit Wasser und sorgfältiges Trocknen zu

einem solchen Grad von Reinheit gebracht, dass das ganze Quantum bei der Destillation bei einem Druck von 742·5 mm bei 142° C. konstant überging.

Zur Siedeerhöhung wurden benutzt: Benzil, Alizarin, Benzophenon, Diphenylamin, Benzoësäure.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210.$

Bar. 742·5 mm.

Nr.	G. sic!	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
321.	14·54	0·2670	0·410	1·803	72·13
322.	„	0·4940	0·745	3·286	72·35
323.	„	0·7072	1·050	4·533	70·81
324.	„	1·0060	1·430	6·470	74·22
325.	„	1·2635	1·780	7·995	73·67
326.	„	1·5170	2·100	9·450	73 82
327.	„	1·8600	2·540	11·34	73·23
328.	„	2·2388	2·980	13·31	73·26.

Bar. 738 mm.

329.	14·45 sic!	0·9260	1·420	6·022	69·55
330.	„	1·3840	2·120	8·742	67·64
331.	„	1·8715	2·730	11·47	68·90
332.	„	2·1970	3·290	13·19	65·79.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. 95° C.

Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = 240.$ Bar. 742 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
333.	14·4	0·2514	0·335	1·719	73·19.

Das Alizarin war sublimiert. Keine Lösung weiter.

Benzophenon: $C_6H_5 . CO . C_6H_5 = 182.$

Bar. 742 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 — t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
334.	14·04	0·1445	0·270	1·019	71·39
335.	„	0·5295	0·960	3·634	71·63

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
336.	14·04	0·8810	1·500	5·903	74·47
337.	„	1·1647	2·000	7·661	72·49
338.	„	1·3534	2·265	8·837	74·14
339.	„	1·6022	2·660	10·24	72·81
340.	„	1·9760	2·880	12·34	64·40.

Reines Präparat. Smp. 48° C.

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH = 169$. Bar. 738·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
341.	12·21	0·7270	1·720	5·616	63·65
342.	„	1·0545	2·410	7·949	67·22
343.	„	1·3140	2·920	9·721	67·69
344.	„	1·5675	3·430	11·12	66·09
345.	„	1·7720	3·860	12·67	66·89.
346.	13·09	0·2950	0·630	2·203	71·27
347.	„	0·5585	1·170	4·092	71·27
348.	„	0·7930	1·650	5·709	70·52
349.	„	1·0045	2·060	7·127	70·50
350.	„	1·2250	2·480	8·555	70·31.

Das Diphenylamin war durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt worden.

Benzoësäure: $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 738·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$	λ.
351.	12·54	0·3015	0·860	2·348	77·17
352.	„	0·7130	1·920	5·381	79·12
353.	„	1·0180	2·690	7·506	78·75
354.	„	1·4085	3·570	10·09	79·64
355.	„	1·7135	4·260	12·03	79·71.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich als Mittel für die latente Verdampfungswärme des Isoamylacetats = 71·705 Calorien. Die grössten Abweichungen vom gefundenen Mittel betragen: + 8·005 und — 8·055.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Setzt man das gefundene Mittel = 71·705 in die Gleichung

$$E = \frac{0{\cdot}02\ T^2}{W}$$

für W ein, so erhält man die molekulare Siedepunktserhöhung = 48·03.

XIII. Äthylformiat. $CHO \cdot OC_2H_5 = 74$.

Das Äthylformiat erhielt ich aus der Kahlbaumschen Fabrik in so vorzüglicher Reinheit, dass mir eine weitere Reinigung, wie R. Schiff vorschlägt (L. A. 234, 308. 1886), überflüssig schien. Das ganze Quantum ging bis zu dem letzten Tropfen zwischen 53° und 54° C. über, und zwar so, dass bei 53° C. etwa $^3/_4$ der Gesamtmenge konstant überdestillierte. Diese Fraktion wurde zu den nachstehenden Untersuchungen genommen. Siedep. 53° C. bei 731 mm Bar.

Zur Siedeerhöhung wurden benutzt: Benzil, Phenylbenzoat, Kampfer und Benzoësäure.

Benzil: $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 = 210$.

Bar. 731 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g.}$	λ.
356.	12·7	0·2085	0·180	1·615	90·78
357.	„	0·4520	0·410	3·437	84·84
358.	„	0·6955	0·590	5·192	89·06
359.	„	0·8835	0·740	6·504	88·76
360.	„	1·1630	0·940	8·389	90·33
361.	„	1·4465	1·160	10·225	89·13.

Das Benzil war aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Smp. 95° C.

Phenylbenzoat: $C_6H_5 . CO . OC_6H_5 = 198$.
Bar. 730 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
362.	13·2	0·3540	0·290	2·612	96·65
363.	„	0·6705	0·540	4·8268	95·92
364.	„	0·9710	0·760	6.852	96·77
365.	„	1·2400	0·965	8·587	95·52
366.	„	1·5240	1·170	10·346	94·88
367.	„	1·8170	1·370	12·09	94·69.

Reines Präparat. Smp. 70° C.

Kampfer: $C_{10}H_{16}O = 152$. Bar. 733 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
368.	12·18	0·3245	0·400	2·595	90·72
369.	„	0·5670	0·650	4·448	95·66
370.	„	0·8585	0·955	6·584	96·40
371.	„	1·1615	1·250	8·706	97·38
372.	„	1·4445	1·550	10·602	95·66.

Der Kampfer war zweimal sublimiert.

Benzoesäure: $C_6H_5COOH = 122$. Bar. 732·5 mm.

Nr.	G.	g.	$t_2 - t_1$.	$\frac{100\,g}{G+g}$.	λ.
373.	13·15	0·2745	0·350	2·045	101·70
374.	„	0·5240	0·680	3·832	100·40
375.	„	0·7900	1·020	5·667	96·77
376.	„	1·0370	1·320	7·309	96·42
377.	„	1·3630	1·710	9·392	95·68.

Die Benzoësäure war aus heissem Wasser umkrystallisiert. Im Mittel beträgt die latente Verdampfungswärme 94·73 Calorien. Maxima der Abweichung: + 6·97 und — 9·89.

Demnach ist die molekulare Siedeerhöhung 22·44.

Wir haben im Methylacetat und Äthylformiat den zweiten Isomeriefall, auf den ich oben pag. 23 bereits hinwies. Hier beträgt die Differenz etwa 8 Einheiten.

Resultate.

1. Es sind die latenten Verdampfungswärmen bestimmt worden von Äthylbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Äthylenbromid, Normal-Propylalkohol, Isobutylalkohol, Methylal, Methylacetat, Äthylacetat, Isoamylacetat und Äthylformiat. Es wurden folgende Werte erhalten:

1) für Äthylbromid 56·303 gegen 67·2 (Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. I, 355. 1891).
2) Methyljodid 46·65. Andrews bestimmte sie zu 46·07 Calorien (Pogg. 75, 501. 1848).
3) für Äthyljodid 46·34. Nach Andrews 46·87.
4) Äthylidenchlorid 63·07 gegen 66·3 (Ostwald I, 355. 1891).
5) Äthylenchlorid 74·75.
6) Äthylenbromid 48·67 gegen 82·3 (Ostwald I, 355. 1891). E. Beckmann bestimmte die latente Verdampfungswärme zu 51·8 Calorien (Zeitschrift für physik. Chem. VI. 462. 1890).
7) Normal-Propylalkohol 168·72.
8) Isobutylalkohol 143·55.
9) Methylal 93·558 gegen 68·3 (Ostwald I, 355. 1891).
10) Methylacetat 102·29. Nach Andrews 110·2.
11) Äthylacetat 86·09. Andrews fand 92·68, E. Beckmann 92·51, R. Schiff 83·1.
12) Isoamylacetat 71·705. Nach R. Schiff 66·4.
13) Äthylformiat 94·73. Schiff fand 92·2, nach Ostwald I, 356. 1891 = 74·3, nach Andrews 105·3 Calorien.

2. Mit Hilfe der bestimmten latenten Verdampfungswärmen sind die Konstanten für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode berechnet worden. Sie betragen für:

1)	Äthylbromid . . .	34·19.
2)	Methyljodid . . .	42·33.
3)	Äthyljodid	51·16.
4)	Äthylidenchlorid . .	34·49.
5)	Äthylenchlorid . .	33·77.
6)	Äthylenbromid . .	66·57.
7)	Normal-Propylalkohol	16·09.
8)	Isobutylalkohol . .	20·12.
9)	Methylal	21·07.
10)	Methylacetat . . .	20·55.
11)	Äthylacetat . . .	28·134.
12)	Isoamylacetat . . .	48·03.
13)	Äthylformiat . . .	22·44.

3. Herr Prof. R. Schiff will die molekularen Siedepunktserhöhungen nach der Formel $E = 0{\cdot}00096\ TM.$ berechnet wissen. Dem kann im allgemeinen beigepflichtet werden. Denn auch bei Isomeren mit weit auseinander liegenden Siedepunkten erhält man Werte, welche nur um wenige Einheiten von einander abweichen. So z. B. siedet das Athylidenchlorid bei 56·75, das Äthylenchlorid bei 82·25. Die Konstanten betragen nach der Schiffschen Formel:

31·34 und 33·67,

während durch Einsetzung der gefundenen latenten Verdampfungswärmen in die Formel von Arrhenius erhalten werden:

34·49 und 33·77.

4. Der von E. Beckmann aufgestellte Satz, dass anormale Werte erhalten werden, wenn OH oder NH in der Nähe eines Säureradicals enthaltende Substanzen in Lösungsmitteln untersucht werden, die sich nicht vom

Typus des Wassers ableiten lassen, findet seine volle Bestätigung. Folgende Zahlen beweisen die Richtigkeit dieses Satzes:

1) Äthylbromid = 56·303. Mit Acetanilid wurden bei steigender Concentration erhalten: 68·31, 88·35 und 111·44.
2) Methyljodid = 46·65. Benzoësäure gab die Werte 85·98 und 90·99.
3) Äthyljodid = 46·34. Mit Acetanilid ergaben sich die Zahlen: 55·79, 63·12, 82·93 und 87·09.
4) Äthylidenchlorid = 63·07. Benzoësäure gab: 122·10, 125·84, 125·64 und 126·09.
5) Äthylenchlorid = 74·75. Mit Anissäure wurden erhalten: 131·7 und 131·7.
6) Normal-Propylalkohol = 168.72. Resorcin gab: 165·2, 151·7, 148·7, 144·1, 138·5 und 132·0.
7) Isobutylalkohol = 143·55. Mit Resorcin wurde erhalten: 135·9, 132·1, 129·7, 121·7, 116·8.
8) Methylal = 93·558. Formanilid gab die Werte: 111·4, 110·2, 124·7, 113·1, 116·3, 116·6.

Ich ergreife an dieser Stelle gern die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. E. Beckmann für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der er mir bei dieser Arbeit stets mit Rat und That entgegengekommen ist, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.